

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/022815 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 18/20, C25D 5/56
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011505
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 9 日 (09.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-263344 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武藤 浩二 (MUTO, Koji) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花

区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 早味 宏 (HAYAMI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 阪本 義人 (SAKAMOTO, Yoshito) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 西川 信也 (NISHIKAWA, Shinya) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 岡部 昭平 (OKABE, Shohei) [JP/JP]; 〒554-0024 大阪府 大阪市此花区 島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP).

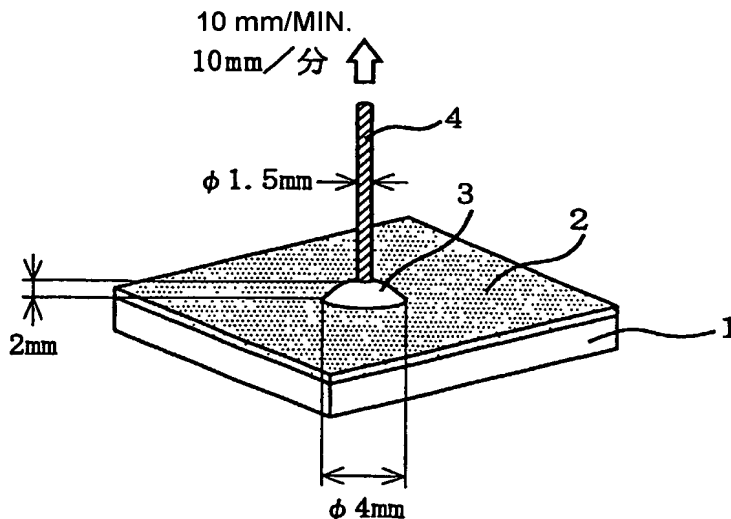
(74) 代理人: 西川 繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒116-0014 東京都 荒川区 東日暮里三丁目 4 3 番 9 号 ビジュアル・シティー 401 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: PLATED POLYESTER RESIN ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: めっきポリエステル樹脂成形品及びその製造方法



(57) Abstract: A plated polyester resin article composed of a polyester resin molded article and, formed on the surface thereof, a metal plating layer, characterized in that the polyester resin article has been crosslinked by the irradiation of an ionizing radiation, the plating layer has an arithmetic average roughness of $1 \mu\text{m}$ or less, and the adhesion strength between the polyester resin article and the metal plating layer is 2 MPa or higher; and a method for producing the plated polyester resin article, which comprises a step of subjecting a resin composition comprising a polyester resin capable of being crosslinked by the irradiation of an ionizing radiation and, dispersed therein in a proportion of 5 to 20 vol %, an inorganic filler having an average particle diameter of 1 to $10 \mu\text{m}$ to melt molding into a polyester resin molded article.

(57) 要約: ポリエステル樹脂成形品の表面にめっき層が形成されためっきポリエステル樹脂成形品である。ポリエステル樹脂成形品が電離放射線の照射により架橋されたものであり、めっき層の表面の算術平均粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ 以下で、ポリエステル樹脂成形品とめっき層との間の密着強度が 2 MPa 以上である。電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂に平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機フィラーを 5 ～ 20 体積% の割合で分散した樹脂組成物をポリエステル樹脂成形品に溶解成形する工程を含むめっきポリエステル樹脂成形品の製造方法。



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明細書

めっきポリエステル樹脂成形品及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、めっきポリエステル樹脂成形品(Plated-Polyester Article)とその製造方法に関し、さらに詳しくは、めっき層の表面平滑性と密着性に優れ、しかも高度の耐熱性を有し、必要に応じて高度に難燃化することができるめっきポリエステル樹脂成形品とその製造方法に関する。

10

本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、ワイヤーボンディングやリフローはんだ付けによる実装が可能であり、例えば、半導体パッケージに利用する三次元射出成形回路部品(Molded Interconnect Device ; 「立体配線基板」ともいう。以下、「MID」と略記する)などの電子部品等の用途に好適である。

15

背景技術

エレクトロニクス実装技術分野においては、膜形成技術、微小接続技術、封止技術などを駆使して、半導体や機能部品などを回路基板の上に配置・接続し、これらを他の構成部品とともに筐体に立体的に組み込んで、所要の性能を有する電子機器に仕上げている。ICやLSI等の半導体チップのパッケージには、各種実装方式が開発されている。

20

従来より、半導体パッケージ内部において、半導体チップに形成された電極と外部配線のインナリードとをボンディングワイヤーにより電氣的に接続し、エポキシ樹脂やセラミックスなどで封止するワイヤーボンディング法が開発されている。近年、半導体チップの集積度が年々向上しており、それに伴って端子数が増加している。そこで、パッケージを小型化し、高密度実装するために、多層プリント配線板の技術を応用したBGA(Ball Grid Array)などのエリアアレイ端子型(Area Array Lead Type)のパッケージが開発されている。

25

さらに、最近では、電子機器の小型化、軽量化、高機能化に加えて、機器内の合理化、省スペース化、組立性向上などの配線合理化の要求が高まっている。こ

のような配線合理化の要求に対して、射出成形品の表面に立体的に配線を形成したMIDが開発されている。MIDでは、プリント配線板とは異なり、銅箔の代わりにめっき膜（めっき層）を用いて回路形成を行っている。

5 MIDを製造するには、めっきグレードの樹脂を用いて射出成形し、得られた成形品の全面を粗面化した後、触媒を塗布し、めっき膜を形成する。めっき膜の形成は、一般に、無電解めっきまたは無電解めっきとその上の電気めっきとにより行われる。次いで、レジストを用いたフォトリソグラフィ技術により、めっき膜上にパターンを形成して回路形成を行う。回路形成法としては、エッチングレジストを用いたサブトラクティブ法、めっきレジストを用いたセミアディティブ法などがある。また、成形品の全面にめっき膜を形成した後、レーザーアブレーションによりめっき不要部分を除去して、回路形成を行うことも可能である。

10 MIDの他の製造方法としては、易めっき性樹脂を成形して三次元回路用成形品を作製した後、該成形品の表面に触媒を付与する。次に、該成形品のめっき不要部分に、難めっき性樹脂を成形により配置して、一体の成形品を作製する。最後に、フルアディティブ法により触媒付与部分にめっきを行い、回路を形成する。一体成形された難めっき性樹脂は、めっきの際に、めっきレジストとしての役割を果たす。

20 このように、MIDは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の成形品の表面に、無電解めっきや電気めっきなどの湿式のめっきプロセスを利用して回路（導体パターン）を形成したものである。MIDは、構造部材や機構部品としての機能と配線部材としての機能を併せ持った配線基板である。樹脂成形品は、射出成形法等の熔融成形法により製造するため、成形品の形状を自在に設計することができ、生産性にも優れている。しかも、めっき層は、成形品の任意の表面に形成することができるので、回路を三次元的に形成することができ、半導体チップのパッケージとして用いるのに好都合である。

25 MIDは、単に半導体チップのパッケージとして利用するだけでなく、周辺の回路部品や機構部品を一体化して1つの部品として集約することも可能であり、コンパクトで合理的な実装設計が可能となる利点もある。そのため、MIDは、電子デバイス部品用パッケージケース、配線合理化製品、ハイブリッドIC用

アダプタなどの広範な分野で用途展開が図られている。

M I Dにおいても、プリント配線板と同様に、リフローはんだ付けにより、半
導体チップ部品やフラットパッケージ I Cなどの表面実装部品のはんだ付けが行
われている。リフローはんだ付けによる表面実装では、ランド（パッド）上に予
5 め溶ダペーストを印刷した後、その上に半導体チップ部品の電極などをマウン
トし、最後にリフロー炉を用いて溶ダペーストを溶融し、はんだ付けを行って
いる。

したがって、M I Dには、リフローはんだ付けによる実装に耐えるだけの耐熱
性（すなわち、耐リフロー性）を有することが求められている。より具体的に、
10 M I Dには、少なくとも240℃、好ましくは260℃程度の温度で変形しない
だけの高度の耐熱性が必要とされる。そのため、M I Dを構成する樹脂材料とし
ては、液晶ポリマー（L C P）の如きスーパーエンジニアリングプラスチック
が用いられている。

L C P成形品の表面にめっき層を形成する方法としては、(1) L C Pに無機フ
ィラーを分散した樹脂材料を射出成形し、得られた成形品を水酸化ナトリウム水
15 溶液でエッチングして、表面に微細な凹凸を形成した後、凹凸部にパラジウム触
媒を担持させ、銅、ニッケル、金などのめっき層を無電解めっき法だけで厚く成
長させる方法、(2) 該成形品の表面に無電解めっき法で薄いめっき層を形成した
後、電気めっき法により該めっき層を厚く成長させる方法などが採用されている。
20 めっき層の厚みは、導体抵抗の観点から、通常、5～30 μ m程度に設計されて
いる。L C P成形品の表面に形成される微細な凹凸は、めっき層のアンカーホー
ルとなり、成形品の表面に対するめっき層の密着強度を確保する役割を担う。

めっき層の密着強度は、例えば、図1に示す方法により測定される。成形品1
の表面に形成しためっき層2の上に、直径1.5 mm ϕ の金属線4を垂直に立
25 てて、金属線4の一方の端部ではんだ溶接する。溶接部3の直径を4 mm ϕ 、高
さを2 mmとする。この金属線4の他方の端部を引張速度10 mm/分で引っ張
って、溶接部3を介してめっき層2を該めっき層2面の直角方向に引き剥がし、
その際の剥離強度を測定する。成形品とめっき層との間の密着強度は、信頼性の
観点から、上記試験方法により2 MP a以上を示すことが必要とされる。

前述の半導体パッケージのようなワイヤーボンディングが必要な用途では、めっき層の表面粗度は、算術平均粗さ R_a で $1\mu m$ 以下の高度の平滑性を有することが要求されている。めっき層表面の平滑性が悪いと、ボンディングワイヤーの接合強度が低下したり、接合が不安定になったり、さらには、接続できない場合が生じる。

しかし、従来のLCP成形品では、成形品とめっき層との間の密着強度とめっき層表面の平滑性とを同時に満足させることは極めて困難であった。LCP成形品のエッチング時間を短くして、表面に形成する微細な凹凸を小さくすれば、めっき層表面の平滑性を改善して、算術平均粗さ R_a を $1\mu m$ 以下にすることが可能であるが、密着強度が大幅に低下してしまい、 $2MPa$ 以上の密着強度を確保することができなくなる。他方、LCP成形品のエッチング時間を長くして、表面に形成する微細な凹凸を大きくすれば、めっき層の密着強度を高めることができるものの、めっき層表面の平滑性が損なわれる。

以上のような理由により、ワイヤーボンディングが可能な算術平均粗さ R_a が $1\mu m$ 以下の平滑性と、成形品に対して $2MPa$ 以上の密着強度とを併せ持ち、しかもリフローはんだ付けによる実装が可能な耐リフロー性を有する成形品は、いまだに実現されておらず、それを製造できる材料とプロセスの開発が望まれている。

さらに、家電や事務機器などの電子機器は、それに組み込まれた配線基板が発火及び燃焼しないように、難燃化が図られている。そのため、電子機器内で使用する配線基板には、難燃性が必要とされている。難燃性の程度として、具体的には、UL規格 (Underwriters' Laboratories, inc. standard) のUL-94 (装置・機器部品用プラスチック素材の燃焼性試験) に規定されているV-0のような厳しい規格値を満足する高度の難燃性が要求されている。したがって、前記の如き特性を有することに加えて、必要に応じて高度に難燃化することができるMIDなどの成形品が求められている。

発明の開示

本発明の目的は、めっき層の表面平滑性と密着性に優れ、しかも高度の耐熱性

を有し、必要に応じて高度に難燃化することができるめっき合成樹脂成形品とその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、電離放射線の照射により架橋することのできるポリエステル樹脂に平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機フィラーを特定の率で分散せしめた樹脂組成物を用いてポリエステル樹脂成形品を成形し、該ポリエステル樹脂成形品の表面にめっき層を形成し、そして、該めっき層の形成の前または後に、電離放射線を照射して該ポリエステル樹脂成形品を架橋することにより、めっき層表面の算術平均粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、めっき層と成形品との間の密着強度が 2MPa 以上であるめっき層を有し、
5
10
15
20
25
しかも $240 \sim 260^\circ\text{C}$ の耐リフロー性をも満足するめっきポリエステル樹脂成形品が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

本発明によれば、ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)が形成されためっきポリエステル樹脂成形品であって、(1)ポリエステル樹脂成形品(A)が電離放射線の照射により架橋されたものであり、(2)めっき層(B)の表面の算術平均粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、(3)ポリエステル樹脂成形品(A)とめっき層(B)との間の密着強度が 2MPa 以上であることを特徴とするめっきポリエステル樹脂成形品が提供される。

また、本発明によれば、ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)が形成されためっきポリエステル樹脂成形品の製造方法であって、(I)電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂に平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の無機フィラーを $5 \sim 20$ 体積%の割合で分散した樹脂組成物を所望の形状のポリエステル樹脂成形品(A)に熔融成形する工程1、(II)ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)を形成する工程2、及び(III)工程2の前または後に、ポリエステル樹脂成形品(A)に電離放射線を照射して架橋する工程3を含むことを特徴とするめっきポリエステル樹脂成形品の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

図1は、成形品に対するめっき層の密着強度を測定する方法を示す斜視図であ

る。

発明を実施するための最良の形態

1. 照射架橋可能なポリエステル樹脂

- 5 本発明では、電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂を用いる。ポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリシクロヘキシレンテレフタレート（PCT）、ポリシクロヘキシレンテレフタレート・ポリエチレンテレフタレート共重
- 10 合体（PCT-PET）、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体（PCTA）、ポリブチレンサクシネート（PBS）等を例示することができる。これらのポリエステル樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

- これらのポリエステル樹脂は、例えば、以下の方法（1）～（4）により、電
- 15 離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂とすることができる。

（1）多官能性モノマーを配合する方法：

前記の如きポリエステル樹脂に多官能性モノマーを配合することにより、電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂（組成物）を得ることができる。

- 多官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレートなどのジア
- 20 クリレート類；エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリレート類；トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどのトリアクリレート類；トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリレート類；トリアリルシアヌレート、トリアリルイ
- 25 ソシアヌレートなどの（イソ）シアヌレート類；などが挙げられる。

これらの多官能性モノマーの中でも、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートが好ましい。

多官能性モノマーは、ポリエステル樹脂100重量部に対して、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～15重量部、より好ましくは1～10重量部の

割合で使用される。多官能性モノマーの配合量が少なすぎると、電離放射線を照射してもポリエステル樹脂の架橋の程度が不十分となることがある。架橋が不十分であると、耐リフロー性を満足することが困難になる。多官能性モノマーの配合量が多すぎると、ポリエステル樹脂との熔融混合が困難となり、さらには、成形時のバリが多くなるため、好ましくない。

(2) 重合性官能基を導入する方法：

ポリエステル樹脂と多官能性有機化合物とを反応させて、ポリエステル樹脂中に重合性官能基を導入することにより、電離放射線の照射により架橋可能な改質ポリエステル樹脂を得ることができる。

- 10 多官能性有機化合物として、同一分子内に、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基の如き重合性官能基と、アミノ基、ヒドロキシル基、エポキシ基（グリシジル基）、カルボキシル酸基、酸無水物基の如き官能基とを有する有機化合物を使用する。

- このような多官能性有機化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、
15 グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、p-グリシジルスチレン、o-, m-またはp-アリルフェノールのグリシジルエーテル、3, 4-エポキシ-1-ブテン、3, 4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3, 4-エポキシ-1-ペンテン、5, 6-エポキシ-1-ヘキセン、クロトン酸、無水マレイン酸、無水クロトン酸、ウンデシレン酸、
20 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、プロピレングリコールモノアクリレート、プロピレングリコールモノメタクリレート、アリルアルコール、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸tert-
25 ブチルアミノエチルなどを挙げることができる。

これらの多官能性有機化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、グリシジルメタクリレート、 β -メタクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネートが好ましい。

ポリエステル樹脂と多官能性有機化合物とを反応させるには、両者を熔融混合

する方法が好ましい。熔融混合に際し、他の添加剤成分と一緒に混合することもできる。

- 5 多官能性有機化合物は、ポリエステル樹脂 100 重量部に対して、通常 0.1 ~ 20 重量部、好ましくは 0.5 ~ 15 重量部、より好ましくは 1 ~ 10 重量部の割合で使用される。多官能性有機化合物の使用量が少なすぎると、電離放射線の照射による架橋の程度が不十分となることがある。多官能性有機化合物の使用量が多すぎると、ポリエステル樹脂との熔融混合が困難となり、さらには、成形時のバリが多くなるため、好ましくない。

(3) 主鎖に炭素-炭素二重結合を導入する方法：

- 10 ポリエステル樹脂の重合段階において、不飽和ジオールまたは不飽和ジカルボン酸を共重合して、主鎖に炭素-炭素二重結合を有するポリエステル樹脂を合成することにより、電離放射線の照射により架橋可能な改質ポリエステル樹脂を得ることができる。

- 15 不飽和ジオールとしては、2-ブテン-1, 4-ジオール等を挙げることができる。不飽和カルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸、これらのアルキルエステル、これらの酸無水物などを挙げることができる。

- 20 これらの不飽和ジオールまたは不飽和ジカルボン酸は、ジオール成分またはジカルボン酸成分を基準として、通常 1 ~ 20 モル%、好ましくは 1 ~ 10 モル%の割合で用いられる。不飽和ジオールまたは不飽和ジカルボン酸の共重合割合が小さすぎると、電離放射線の照射による架橋の程度が不十分となり、十分な耐熱性を得ることが難しくなり、大きすぎると、ポリエステル樹脂の融点が低下して耐熱性が低下することがある。不飽和ジオールと不飽和ジカルボン酸は、両者を併用してもよい。

- 25 (4) 前記方法の組み合わせ法：

前記の方法 (1) ~ (3) の 2 つ以上を組み合わせた方法も採用することができる。

好ましい方法としては、前記方法 (2) または (3) と方法 (1) とを組み合わせる方法が挙げられる。例えば、前記方法 (2) により重合性官能基を導入し

た改質ポリエステル樹脂に、多官能性モノマーを配合する方法が好ましい方法として挙げられる。

2. 無機フィラー

無機フィラーとしては、ピロリン酸カルシウム、破碎シリカ、真球シリカ、クレー、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタンを例示することができる。無機フィラーの形状は、球状、不定形、ウィスカーなど任意である。前記の中でも、ピロリン酸カルシウム、破碎シリカ、及び真球シリカが、樹脂組成物の熔融流動性と成形品の機械的強度の観点から好ましい。これらの無機フィラーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

無機フィラーの平均粒径は、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $2 \sim 6 \mu\text{m}$ である。無機フィラーの平均粒径は、レーザー回折/散乱法などの常法に従って測定することができる。

無機フィラーの平均粒径が小さすぎると、ポリエステル樹脂中で無機フィラーの凝集が生じ易くなるため、成形品表面をエッチング処理した後の表面粗さが却って粗くなり易い。ポリエステル樹脂中で無機フィラーが凝集すると、めっき層の表面粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ を超えて、ワイヤーボンディングが困難となる。また、無機フィラーの平均粒径が小さすぎると、めっき層の表面粗さ R_a を $1 \mu\text{m}$ 以下にすることができた場合でも、めっき層の密着強度が小さくなる。他方、無機フィラーの平均粒径が大きすぎると、めっき層の表面粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ を超えて、ワイヤーボンディング性が低下する。

無機フィラーの添加量は、樹脂組成物の全量基準で、 $5 \sim 20$ 体積%、好ましくは $7 \sim 18$ 体積%、より好ましくは $10 \sim 15$ 体積%である。無機フィラーの添加割合が少なすぎると、成形品とめっき層との間の密着強度が低下し、多すぎると、成形品表面をエッチング処理した後の表面粗さが大きくなり、その結果、めっき層の表面粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ を超えてしまい、ワイヤーボンディング性が低下する。

発明者らは、LCP成形品の表面に無電解めっきの如き湿式めっき処理により形成しためっき層の R_a を $1 \mu\text{m}$ 以下にすることが困難であることの原因について

て検討した結果、LCP中では、無機フィラーが均一に分散せず、凝集しているためであることを突き止めた。

- 5 LCP中への無機フィラーの分散は、溶融混合法により行うが、LCPは、溶融すると、その溶融粘度が急激に低下するため、溶融混合時に加えられた剪断力が無機フィラーに伝達されにくく、その結果、無機フィラーが凝集し易くなる。エッチング時には、LCP成形品の表面から凝集した無機フィラーが塊となって脱落するため、凹凸が深くなり、その結果、めっき層の表面粗さ R_a も大きくなる。エッチング処理条件を緩和して、LCP成形品の表面粗さを小さくすると、めっき層の密着強度が著しく低下する。

- 10 これに対して、電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂は、溶融状態に加熱してもLCPのような急激な溶融粘度の低下がなく、溶融混合時の剪断力によって無機フィラーを均一分散することができる。その結果、エッチングにより、分散した無機フィラーの粒径に対応するサイズの凹凸を成形品表面に形成することができる。そのため、めっき層の表面粗さ R_a がLCP成形品に比べて大幅に改善され、しかもめっき層の密着強度が強くなる。すなわち、本発明に
15 よれば、めっき層表面の算術平均粗さ R_a が $1\mu m$ 以下で、かつ、成形品とめっき層との間の密着強度が $2MPa$ 以上であるという2つの特性が両立するめっきポリエステル樹脂成形品を得ることができる。

3. その他の添加剤

- 20 本発明で使用する樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤、着色剤、滑剤、その他の無機フィラー、ガラス繊維やウイスカ等の補強剤、酸化防止剤、加水分解抑制剤、加工安定剤などの各種添加剤を配合することができる。したがって、本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、これらの添加剤を含有するものであってもよい。

- 25 めっきポリエステル樹脂成形品を難燃化する場合には、ポリエステル樹脂成形品(A)の製造時に、該樹脂組成物中に難燃剤を配合すればよい。比較的少量の添加で高度の難燃性を得るには、臭素系難燃剤を使用することが好ましい。

臭素系難燃剤としては、例えば、エチレンビステトラブロモフタルイミド、エチレンビスペンタブロモジフェニル、テトラブロモ無水フタル酸、テトラブロモ

フタルイミド、テトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA
ービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス
（2，3－ジブロモプロピルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス
（プロモエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールAービス（アリルエー
5 テル）、テトラブロモビスフェノールAカーボネートオリゴマー、テトラブロモ
ビスフェノールAエポキシオリゴマー、テトラブロモビスフェノールS、テトラ
ブロモビスフェノールSービス（ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビ
スフェノールSービス（2，3－ジブロモプロピルエーテル）、臭素化ポリスチ
レン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキ
10 シ樹脂、臭素化ポリエステル、臭素化アクリル樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、ヘ
キサブロモベンゼン、ペンタブロモエチルベンゼン、デカブロモジフェニル、ヘ
キサブロモジフェニルオキサイド、オクタブロモジフェニルオキサイド、デカブ
ロモジフェニルオキサイド、ポリペンタブロモベンジルアクリレート、オクタブ
ロモナフタレン、ヘキサブロモシクロデカン、ビス（ペンタブロモフェニル）
15 エタン、ビス（トリブロモフェニル）フタルイミド、N－メチルヘキサブロモジ
フェニルアミンなどが挙げられる。

これらの臭素系難燃剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ
使用することができる。これらの中でも、エチレンビステトラブロモフタルイミ
ド、ビス（ペンタブロモフェニル）エタン、テトラビスフェノールAカーボネー
20 トオリゴマー、臭素化ポリスチレン、及び臭素化ポリフェニレンエーテルが好ま
しく、エチレンビステトラブロモフタルイミドが射出成形時の熔融粘度の経時変
化が少ない点で特に好ましい。

臭素系難燃剤は、ポリエステル樹脂100重量部に対して、通常10～50重
量部、好ましくは15～45重量部の割合で配合する。臭素系難燃剤を上記範囲
25 内で配合することにより、UL－94試験において規格値V－0を満足する難燃
性を達成することができる。臭素系難燃剤の配合量が少なすぎると、UL－94
試験において規格値V－0を満足する難燃性を達成することが困難である。臭素
系難燃剤の配合量が多すぎると、射出成形品にバリ等の不良が生じ易くなる。

臭素系難燃剤とともに、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、スズ酸亜鉛、

ヒドロキシスズ酸亜鉛、ホウ酸亜鉛等の無機系の難燃剤または難燃助剤；赤リン、リン酸エステル等のリン系難燃剤；パークロロペンタシクロデカンのような塩素系難燃剤；などを必要に応じて適宜配合することも可能である。

4. めっきポリエステル樹脂成形品とその製造方法

- 5 ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)が形成されためっきポリエステル樹脂成形品は、以下の工程(I)～(III)を含む製造方法により製造することができる。

(I) 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂に平均粒径1～10 μm の無機フィラーを5～20体積%の割合で分散した樹脂組成物を所望の形状

- 10 のポリエステル樹脂成形品(A)に熔融成形する工程1、

(II) ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)を形成する工程2、及び

(III) 工程2の前または後に、ポリエステル樹脂成形品(A)に電離放射線を照射して架橋する工程3。

- 15 工程1において、樹脂組成物を調製する方法は、特に限定されないが、通常は、各成分を熔融混合する方法が採用される。熔融混合は、単軸混合機、二軸混合機の如き押出機タイプの混合機、パンバリーミキサー、加圧ニーダーの如きインテンシブ型の混合機など、既知の混合装置が使用可能である。押出機タイプの熔融混合装置を用いて各成分を熔融混合し、ペレット化することが好ましい。押出機タイプの熔融混合装置を用いる場合、予め各成分をミキサー等で予備混合することが好ましい。
- 20

工程1において、樹脂組成物の成形方法としては、射出成形、押出成形、圧縮成形など、任意の方法を採用することができる。めっきポリエステル樹脂成形品をMIDなどの電子部品の用途に適用するには、射出成形法を採用することが好ましい。

- 25 ポリエステル樹脂成形品(A)の形状は、用途に応じて適宜定めることができる。他の合成樹脂成形品などの基材の表面にポリエステル樹脂成形品(A)からなる層を形成してもよい。また、ポリエステル樹脂成形品(A)の表面に、難めっき性樹脂成形品をパターン状に形成して一体化してもよい。

工程2において、ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)を形成する

方法としては、常法に従って無電解めっきを行う方法が好ましい。無電解めっきとしては、無電解銅めっきが好ましい。

5 無電解銅めっきを行うには、例えば、(1)プレディップ（触媒化液への水洗水の持ち込みを防止）、(2)塩化すず、塩化パラジウム、塩化ナトリウムなどを含有する溶液を用いた触媒化（キャタリスト）、(3)アクセラレーター、(4)無電解銅めっきの各工程で処理する。

10 無電解銅めっきの組成としては、例えば、銅イオン源（例えば、硫酸銅）、錯化剤（例えば、エチレンジアミン四酢酸；EDTA）、還元剤（例えば、ホルムアルデヒド）、pH調整剤（例えば、NaOH）、添加剤（例えば、ジピリジル）などが代表的なものである。無電解銅めっき液としては、市販品を使用することができる。

15 無電解めっきの後、水洗してから、電気銅めっきなどの電気めっきを行うことができる。電気めっきは、常法に従って、堆積させたい金属が溶けた水溶液に陰極と陽極を挿入し、直流電流を流し、一般には、陰極上の基板に金属を堆積させる方法が採用される。

20 無電解めっきだけで、回路として適当な厚みのあるめっき層を形成してもよいが、無電解めっきと電気めっきを併用して厚みのあるメッキ層を形成してもよい。さらに、基板端部の接触部分（エッジコネクタ端子）の表面処理や、ワイヤーボンディング用パッドの表面処理、はんだ付け用表面処理として、銅めっき層の上に、ニッケルめっき下地の金めっきを行うことができる。ニッケルめっき及び金めっきは、それぞれ電気めっき及び無電解めっきのいずれで行ってもよい。

25 めっき層の厚みは、使用目的等に応じて適宜定めることができるが、無電解めっき層の厚みは、通常0.3～10 μ m、好ましくは0.5～5 μ m程度である。電気めっき層の厚みは、通常1～30 μ m、好ましくは3～20 μ m程度である。ただし、前記した通り、所望により、無電解めっきだけで回路として適当な厚みを有するめっき層を形成してもよい。

本発明において、めっき処理と電離放射線の照射による架橋処理の順序は、特に限定されない。めっき処理の後、電離放射線を照射して架橋してもよいし、電離放射線を照射して架橋した後、めっき処理を行ってもよい。めっき処理工程の

容易さ、めっき層の密着強度などの観点からは、めっき層の形成工程 2 の後に電離放射線の照射による架橋工程 3 を配置することが好ましい。

5 工程 3 において、ポリエステル樹脂成形品 (A) は、電離放射線を照射して架橋させる。電離放射線としては、電子線 (ベータ線)、ガンマ線、アルファ線、紫外線を例示することができる。これらの中でも、線源利用の簡便さや架橋処理の迅速性などの点から電子線が特に好ましい。ポリエステル樹脂成形品 (A) の表面にめっき層を形成してから照射架橋する場合には、透過厚みの関係から、加速電子線やガンマ線を用いることが好ましい。

10 照射線量は、好ましくは $50 \sim 500 \text{ kGy}$ 、より好ましくは $100 \sim 300 \text{ kGy}$ の範囲である。照射線量が低すぎると、架橋ポリエステル樹脂成形品の耐リフロー性が不十分となり、高すぎると、成形品を構成するポリエステル樹脂の分解を招くおそれがある。

15 本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、ポリエステル樹脂成形品 (A) の表面にめっき層 (B) が形成されたものであって、めっき層 (B) 表面の算術平均粗さ R_a が $1 \mu\text{m}$ 以下で、かつ、ポリエステル樹脂成形品 (A) とめっき層 (B) との間の密着強度が 2 MPa 以上である。めっき層表面の算術平均粗さ R_a は、共焦点顕微鏡を用いて測定することができる。めっき層 (B) 表面の算術平均粗さ R_a の下限は、通常 $0.1 \mu\text{m}$ 、多くの場合 $0.2 \mu\text{m}$ である。ポリエステル樹脂成形品 (A) とめっき層 (B) との間の密着強度の上限は、通常 20 MPa 、多くの場合 15
20 MPa である。

本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、耐リフロー性に優れている。具体的に、本発明のポリエステル樹脂成形品 (A) を、リフロー炉の 260°C に設定したゾーンを 60 秒間で通過させる条件下で耐リフロー性を評価すると、寸法変化率が長手方向及び幅方向ともに 1% 以下となる。したがって、該ポリエステル樹脂成形品 (A) の表面にめっき層 (B) が形成された本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、リフローはんだ付け工程でめっき層の膨れなどの不都合を生じることがない。

本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、ポリエステル樹脂成形品 (A) 中に難燃剤を含有させることにより、めっき層の表面平滑性や密着強度、耐リフロー

性などを損なうことなく、UL-94試験において規格値V-0を満足する難燃性を達成することができる。

実施例

- 5 以下に実施例及び比較例をもって本発明について更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されない。

[実施例1]

1. ポリエステル樹脂組成物の調製

- 10 ポリブチレンテレフタレートとグリシジルメタクリレートとを混合して反応させることにより、電離放射線の照射により架橋可能な改質ポリブチレンテレフタレートを得るとともに、改質ポリブチレンテレフタレートに、多官能性モノマー、無機フィラー、及び酸化防止剤を配合した樹脂組成物を調製した。

- すなわち、ポリブチレンテレフタレート（PBT）100重量部に対して、グリシジルメタクリレート5重量部、トリアリルイソシアヌレート3重量部、ピロリン酸カルシウム（平均粒径 $6\mu\text{m}$ ）30重量部、及び酸化防止剤0.1重量部を、容積20リットルのスーパーミキサーに投入して、室温で予備混合した。得られた予備混合物を2軸混合機（ $45\text{mm}\phi$ 、 $L/D=32$ ）に投入し、バレル温度 260°C 、スクリー回転数 100rpm で熔融混合し、ダイからストランド状に押し出し、そして、吐出ストランドを水冷カットする方法によりポリエステル樹脂組成物のペレットを作製した。

2. 耐リフロー試験とサンプルの作製

- 前記ペレットを型締力40トンの射出成形機を用いて、バレル温度 260°C 、射出圧 $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 、射出時間10秒間、金型温度 60°C の条件にて、長さ $30\times$ 幅 $10\times$ 厚み 0.4mm のプレート射出成形し、次いで、得られたプレートに加速電圧 3MeV の電子線を 200kGy 照射して、耐リフロー試験用サンプルを作製した。

耐リフロー試験は、試験用サンプルをリフロー炉の 260°C に設定したゾーンを60秒間で通過させて、寸法変化率を測定する方法により評価した。長手方向及び幅方向の寸法変化率がともに1%以下であれば、耐リフロー性が良好である

と評価することができる。

3. めっき評価用サンプルの作製

前記ペレットを型締力40トンの射出成形機を用いて、バレル温度260℃、射出圧500kg/cm²、射出時間10秒間、金型温度60℃の条件にて、長さ20×幅20×厚み1mmのプレートを射出成形した。得られたプレートを85℃の45%水酸化ナトリウム水溶液に12分間浸漬する方法でエッチング処理した後、4%の塩酸水溶液で中和し、次いで、流水中で十分に洗浄した。このプレートをを用いて、以下に示す手順に従って、その表面に無電解銅めっき、電気銅めっきなどのめっき処理を行った後、加速電圧3MeVの電子線を200kGy照射した。このようにして、表面にめっき層が形成され、電離放射線によって照射架橋されためっき評価用サンプルを作製した。

i) 無電解銅めっき

(1) コンディショニング：

上記で調製したプレートを、ニュートラライザー3320〔シブレイ・ファースト（株）製〕を100ml/リットルの濃度で含む水溶液に45℃で5分間浸漬後、イオン交換水で水洗した。

(2) プリディップ：

プレートを、塩化ナトリウム180g/リットル、35%塩酸80ml/リットル、オムニシールド1505〔シブレイ・ファースト（株）製〕20ml/リットルを含む水溶液に室温で3分間浸漬した。

(3) キャタリスト：

プレートを、塩化ナトリウム180g/リットル、35%塩酸100ml/リットル、オムニシールド1505を20ml/リットル、オムニシールド1558を20ml/リットル〔シブレイ・ファースト（株）製〕を含む水溶液に45℃で15分間浸漬後、イオン交換水で水洗した。

(4) アクセラレーター：

プレートを、オムニシールド1560〔シブレイ・ファースト（株）製〕100ml/リットルを含む水溶液に室温で5分間浸漬後、イオン交換水で水洗した。

(5) 無電解銅めっき :

プレートを、オムニシールド1598〔シプレイ・ファースト(株) 製〕
100 ml / リットルを含む水溶液に45℃で20分間浸漬し、厚さ0.5 μ m
の銅めっき層を形成した。

5 ii) 電解銅めっき

無電解銅めっき層を形成したプレートを、硫酸銅5水和物80 g / リットル、
硫酸200 ml / リットル、35%塩酸147 μ l、スルカップETN〔上村工
業(株) 製〕10 ml / リットルを含む水溶液中で、電流密度2.5 A / dm²
の電流を室温で23分間通電し、厚み10 μ mの電気銅めっき層を形成した。

10 iii) 無電解ニッケルめっき

さらに、以下に示す手順に従って、銅めっき層上に無電解ニッケルめっき処理
を行った。

(1) 脱脂 :

15 プリポジットクリーナー742〔シプレイ・ファースト(株) 製〕100
ml / リットルを含む水溶液に50℃で5分間浸漬し、イオン交換水で水洗。

(2) 銅エッチング :

硫酸10 ml / リットル、プリポジットエッチ748〔シプレイ・ファース
ス(株) 製〕60 ml / リットルを含む水溶液に室温で1分間浸漬し、イオン交
換水で水洗。

20 (3) 酸洗浄 :

10%の硫酸水溶液に室温で1分間浸漬後、イオン交換水で水洗。

(4) キャタリスト :

25 6%塩酸に室温で30秒間浸漬後、35%塩酸9 ml / リットル、オムニシー
ルド1573〔シプレイ・ファースト(株) 製〕6 ml / リットルを含む水
溶液に室温で1分間浸漬後、イオン交換水で水洗。

(5) 無電解ニッケルめっき :

エバロンBM2〔シプレイ・ファースト(株) 製〕310 ml / リットル
を含む水溶液に85℃で30分間浸漬し、厚み5 μ mのニッケルめっき層を形成
した。

iv) 金めっき

さらに、以下に示す手順に従って、ニッケルめっき層の上に金めっき処理を行った。

(1) 無電解ストライクめっき：

- 5 シアン化金カリウム 3 g/リットル、オウロレクトロレス SMT 210 [日本リーロナール (株) 製] 500 ml/リットルを含む水溶液に 90℃で10分間浸漬。

(2) 無電解金めっき：

- 10 シアン化金カリウム 6 g/リットル、オウロレクトロレス SMT 301 [日本リーロナール (株) 製] 750 ml/リットルを含む水溶液に 85℃で60分間浸漬し、厚さ 0.5 μ m の金めっき層を形成した。

4. めっき層の表面粗さの測定

- 15 めっき層の表面粗さの測定は、共焦点顕微鏡 [キーエンス (株) 製 VK 8550] を用い、算術平均粗さ R_a を求めた。表面粗さは、ワイヤーボンディング性を考慮して、 R_a が 1 μ m 以下のものを良好と評価した。

5. めっき層の密着強度の測定

- 20 めっき層の密着強度の測定は、図 1 の方法に従って行った。すなわち、成形品 1 の表面に形成しためっき層 2 の上に、直径 1.5 mm ϕ の金属線 4 を垂直に立てて、金属線 4 の一方の端部をめっき層 2 にはんだ溶接した。溶接部 3 の直径を 4 mm ϕ 、高さを 2 mm とした。この金属線 4 の他方の端部を引張速度 10 mm/分で引っ張って、溶接部 3 でめっき層 2 を該めっき層 2 面の直角方向に引き剥がし、その際の剥離強度を測定した。めっき層の密着強度が 2 MPa 以上であれば、密着性が良好であると評価することができる。

6. ワイヤーボンディング試験

- 25 ワイヤーボンディングは、FB 118 A [(株) カイジョー製] で行い、ボンディングツール 1573-15-437 GM-20 D [ガイザーツールジャパン (株) 製] と 25 μ m の Au 線 NL 5 [住友金属鉱山 (株) 製] を使用した。ボンディング条件は、加熱温度 100℃、超音波 (US) の周波数 100 kHz とし、ボンド荷重、US 時間、US パワーについては、1 s t 側 (30 g、30 m

s、40)、2nd側(60g、60ms、100)とし、100回以上連続して接合することができ、かつ、100ショットでのボンディングワイヤーの接合強度が1st側の剪断剥離強度で40g以上、2nd側のネック側の引張剥離強度で6g以上あることを良否の判断基準とした。

5 7. 回路形成性の評価

無電解銅めっき完了後、めっき評価用サンプル上にレーザーアブレーションにてL/S (Line/Space)=100/100 μ mの回路を形成した。レーザーアブレーションによる回路の形成は、YAGレーザーの基本波長(1064nm)、第二高調波(532nm)、及びエキシマレーザー(248nm)にて、めっき
10 不要部分を除去することにより行った。回路幅の公差が $\pm 10\mu$ m以下の回路を形成することができたサンプルを、回路形成性が良好であると評価した。

[実施例2～4]

平均粒径6 μ mのピロリン酸カルシウムに代えて、平均粒径2 μ mのピロリン酸カルシウム(実施例2)、平均粒径2 μ mの粉碎シリカ(実施例3)、または
15 平均粒径2 μ mの真球シリカ(実施例4)を用いたこと以外は、実施例1と同様に各サンプルを作製し、同様に評価した。結果を表1に示す。

[実施例5及び6]

実施例5及び6は、表1に示すように、難燃剤を添加し、かつ、平均粒径が1～10 μ mの範囲にある無機フィラーを樹脂組成物中に15体積%で分散した樹脂組成物を用いた実験例である。これらの樹脂組成物を用いたこと以外は、実施
20 例1と同様に各サンプルを作製し、同様に評価した。ただし、難燃性は、UL94燃焼試験により評価した。結果を表1に示す。

表 1

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
P B T (*1)	100	100	100	100	100	100
グリシジルメタクリレート	5	5	5	5	5	5
トリアリルイソシアヌレート	3	3	3	3	3	3
ピロリン酸カルシウム (平均粒径 6 μ m)	30	-	-	-	-	-
ピロリン酸カルシウム (平均粒径 2 μ m)	-	30	-	-	50	-
破碎シリカ (平均粒径 2 μ m)	-	-	20	-	-	-
真球シリカ (平均粒径 5 μ m)	-	-	-	20	-	35
難燃剤 (*2)	-	-	-	-	20	20
三酸化アンチモン	-	-	-	-	5	5
酸化防止剤 (*3)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
樹脂組成物中の無機フィラー 比率(体積%)	10	10	10	10	15	15
電子線照射量(kGy)	250	250	250	250	250	250
エッチング処理時間(分)	12	12	12	12	12	12
耐リフロー性(寸法変化率)						
長手方向	0.9	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6
横方向	0.5	0.4	0.3	0.3	0.4	0.3
めっき層の表面粗さ(Ra)	0.4	0.5	0.6	0.4	0.5	0.5
めっき層の密着強度(MPa)	2.3	4.2	4.2	3.1	6.1	9.3
ワイヤーボンディング強度(g)						
1st 側	75.5	87.0	77.1	85.3	75.6	82.6
2nd 側	8.7	10.2	8.4	11.3	8.3	10.5
UL 94 試験結果	-	-	-	-	V0	V0

(脚注)

(*1) トレコン 1401X06、東レ(株)製、商品名

(*2) BT93、アルベマール浅野(株)製、商品名

5 (*3) イルガノックス 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、商品名

実施例 1～4 は、平均粒径が 1～10 μ m の範囲内にある無機フィラーを樹脂組成物中に 10 体積% の比率で分散した樹脂組成物を用いた実験例である。リフ

- ロー試験後の寸法変化率は、いずれも長さ方向及び幅方向ともに1%以下で良好な耐リフロー性を示した。めっき層の密着強度は、いずれも2MPaを超え、良好な密着強度を示し、表面粗さRaについても、いずれも1μm以下と良好であった。ワイヤーボンディング性を評価したところ、いずれも100回以上の連続
- 5 接合が可能であり、接合強度は、いずれも1st側が40g以上で、2nd側が6g以上の基準を満たし、良好であった。

- 実施例5及び6は難燃剤を添加し、平均粒径が1~10μmの範囲にある無機フィラーを樹脂組成物中に15体積%で分散した実験例である。リフロー試験後の寸法変化率は、いずれも長さ方向及び幅方向ともに1%以下であり、良好な耐
- 10 リフロー性を示した。めっき層の密着強度は、いずれも2MPaをはるかに超え、良好な密着強度を示した。表面粗さRaについても、いずれも1μm以下と良好であった。ワイヤーボンディング性を評価したところ、いずれも100回以上の連続接合が可能であり、接合強度は、いずれも1st側が40g以上、2nd側が6g以上の基準を満たし、良好であった。UL94試験法にて難燃性を評価したところ、いずれもV-0にランクできることがわかった。
- 15

無電解めっき完了後、実施例1~6で作製した各めっき評価用サンプル上に、レーザーアブレーションによりL/S=100/100μmのパターンを形成したところ、いずれも回路幅の公差が±10μm以下の評価基準を満足するものであった。

20 [比較例1]

- 樹脂組成物としてピロリン酸カルシウムを約20体積%の割合で含有するめっきグレードのLCP〔ベクトラC820、ポリプラスチック(株)、商品名〕を用いた。該LCPを、型締力40トンの射出成形機を用いて、バレル温度330℃、射出圧500kg/cm²、射出時間10秒、金型温度60℃の条件にて、
- 25 実施例1と同じサンプルを作製した。次に、このサンプルを用いて、実施例1と同様にめっき処理を行った。結果を表2に示す。

[比較例2]

比較例1と同じ樹脂組成物を用いて同様にサンプルを作製した。めっき評価用サンプルについては、85℃の45%水酸化ナトリウム水溶液によるエッチング

処理時間を3分間に短縮し、その後、4%の塩酸水溶液で中和後、流水中で十分に洗浄し、実施例1と同様にめっき処理を行い、加速電圧3MeVの電子線を200kGy照射して試験サンプルを得た。結果を表2に示す。

〔比較例3〕

- 5 実施例1において、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のピロリン酸カルシウムを樹脂組成物中に10体積%ではなく4体積%の比率で分散した樹脂組成物を用いたこと以外は、同様に行った実験例である。結果を表2に示す。

〔比較例4〕

- 10 実施例1において、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のピロリン酸カルシウムを樹脂組成物中に10体積%ではなく23体積%の比率で分散した樹脂組成物を用いたこと以外は、同様に行った実験例である。結果を表2に示す。

〔比較例5〕

- 15 実施例3において、平均粒径 $2\mu\text{m}$ の粉砕シリカを樹脂組成物中に10体積%ではなく23体積%の比率で分散した樹脂組成物を用いたこと以外は、同様に行った実験例である。結果を表2に示す。

〔比較例6〕

実施例1において、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のピロリン酸カルシウムに代えて、平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った実験例である。結果を表2に示す。

20 〔比較例7〕

実施例1において、平均粒径 $2\mu\text{m}$ のピロリン酸カルシウムに代えて、平均粒径 $15\mu\text{m}$ の粉砕シリカを用いたこと以外は、実施例1と同様に行った実験例である。結果を表2に示す。

表 2

	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
LCP (*1)	100	100	—	—	—	—	—
PBT (*2)	—	—	100	100	100	100	100
グリシジルメタクリレート	—	—	5	5	5	5	5
トリアリルイソシアヌレート	—	—	3	3	3	3	3
ピロリン酸カルシウム (平均粒径 2 μm)	—	—	10	70	—	—	—
炭酸カルシウム (平均粒径 0.1 μm)	—	—	—	—	—	20	—
破碎シリカ (平均粒径 2 μm)	—	—	—	—	60	—	—
破碎シリカ (平均粒径 15 μm)	—	—	—	—	—	—	20
酸化防止剤 (*3)	—	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
樹脂組成物中の無機フィラー 比率 (体積%)	—	—	4	23	23	10	10
電子線照射量 (kGy)	—	—	250	250	250	250	250
エッチング処理時間 (分)	12	3	12	12	12	12	12
耐リフロー性 (寸法変化率)							
長手方向	0.4	0.4	0.9	0.7	0.7	0.8	0.7
横方向	0.2	0.2	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4
めっき層の表面粗さ (Ra)	3.4	0.8	0.3	5.6	4.5	0.7	3.2
めっき層の密着強度 (MPa)	3.1	1.2	0.4	6.2	3.7	1.6	2.5
ワイヤーボンディング強度 (g)							
1st 側	接合	77.3	80.8	接合	接合	76.4	接合
2nd 側	不可	8.2	8.4	不可	不可	7.7	不可

(脚注)

(*1) ベクトラ C820、ポリプラスチック㈱、商品名

(*2) トレコン 1401X06、東レ㈱製、商品名

5 (*3) イルガノックス 1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ、商品名

表 2 の結果から、以下のことが分かる。

比較例 1 は、LCP 成形品のエッチング処理時間を長くして、めっき層の密着強度を高めた実験例であるが、めっき層の表面粗さが 3.4 μm と 1 μm を大きく超えて、平滑性が悪くなり、その結果、ワイヤーボンディングは、接合不能で

10

あった。

他方、比較例 2 は、LCP 成形品のエッチング処理時間を短縮して、めっき層の表面粗さを小さくした実験例であるが、めっき層の密着強度は、1.2 MPa と 2 MPa を下回り、不十分であった。

- 5 比較例 3 は、無機フィラーの配合比率が 5 体積%未満とした実験例であるが、めっき層の密着強度は、0.4 MPa と 2 MPa を下回り、不十分であった。

比較例 4 は、無機フィラーの配合比率を 20 体積%超過とした実験例であるが、めっき層の表面粗さ R_a は、 $5.6 \mu m$ と $1.0 \mu m$ を大きく上回り、その結果、ワイヤーボンディングは接合不能であった。

- 10 比較例 5 も、無機フィラーの配合比率を 20 体積%超過とした実験例であるが、表面粗さ R_a は、 $4.5 \mu m$ と $1.0 \mu m$ を大きく上回り、その結果、ワイヤーボンディングは接合不能であった。

比較例 6 は、平均粒径が $1 \mu m$ 未満の無機フィラーを用いた実験例であるが、めっき層の密着強度は、1.6 MPa と 2 MPa を下回り、不十分であった。比

- 15 較例 7 は、平均粒径が $10 \mu m$ 超過の無機フィラーを用いた実験例であるが、表面粗さ R_a は、 $3.2 \mu m$ と $1 \mu m$ を大きく超え、ワイヤーボンディングは接合不能であった。

産業上の利用可能性

- 20 本発明によれば、めっき層の表面平滑性と密着性に優れ、しかも高度の耐熱性を有し、必要に応じて高度に難燃化することができるめっきポリエステル樹脂成形品とその製造方法が提供される。本発明のめっきポリエステル樹脂成形品は、十分な密着強度とワイヤーボンディング可能な平滑なめっき層を有し、しかもリフロー温度での耐熱性に優れ、必要に応じて高度の難燃性を付与することができることから、半導体パッケージ等に利用する M I D 等の電子部品の製造分野で利用価値は大きいものがある。
- 25

請求の範囲

1. ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)が形成されためっきポリエステル樹脂成形品であって、

5 (1) ポリエステル樹脂成形品(A)が電離放射線の照射により架橋されたものであり、

(2) めっき層(B)の表面の算術平均粗さ R_a が $1\mu m$ 以下で、かつ、

(3) ポリエステル樹脂成形品(A)とめっき層(B)との間の密着強度が $2MPa$ 以上である

10 ことを特徴とするめっきポリエステル樹脂成形品。

2. ポリエステル樹脂成形品(A)が、リフロー炉の $260^{\circ}C$ に設定したゾーンを60秒間で通過させる条件で測定した寸法変化率が長手方向及び幅方向ともに1%以下の耐リフロー性を有するものである請求項1記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

15

3. ポリエステル樹脂成形品(A)が、電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂に平均粒径 $1\sim 10\mu m$ の無機フィラーを $5\sim 20$ 体積%の割合で分散した樹脂組成物を熔融成形してなる成形品であって、電離放射線の照射により架橋されたものである請求項1記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

20

4. 無機フィラーが、ピロリン酸カルシウム、破碎シリカ、及び真球シリカからなる群より選ばれた少なくとも一種の無機フィラーである請求項3記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

25

5. 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂が、i) ポリエステル樹脂に多官能性モノマーを配合したポリエステル樹脂組成物、ii) ポリエステル樹脂を多官能性有機化合物と反応させて重合性官能基を導入した改質ポリエステル樹脂、iii) ポリエステル樹脂の重合段階で不飽和ジオールまたは不飽和ジ

カルボン酸を共重合して主鎖に炭素－炭素二重結合を導入した改質ポリエステル樹脂、及び iv) 重合性官能基を導入した改質ポリエステル樹脂または主鎖に炭素－炭素二重結合を導入した改質ポリエステル樹脂に多官能性モノマーを配合したポリエステル樹脂組成物からなる群より選ばれるポリエステル樹脂である請求項 3 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

6. ポリエステル樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート・ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、及びポリブチレンサクシネートからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリエステル樹脂である請求項 5 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

7. 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂が、難燃剤を更に含有するものである請求項 3 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

8. 難燃剤が、臭素系難燃剤である請求項 7 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

9. UL-94 試験において規格値 V-0 を満足する請求項 7 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

10. めっき層 (B) が、無電解銅めっき層、または無電解銅めっき層とその上の電気銅めっき層である請求項 1 記載のめっきポリエステル樹脂成形品。

11. ポリエステル樹脂成形品 (A) の表面にめっき層 (B) が形成されためっきポリエステル樹脂成形品の製造方法であって、

(I) 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂に平均粒径 1 ～ 10

μm の無機フィラーを5～20体積%の割合で分散した樹脂組成物を所望の形状のポリエステル樹脂成形品(A)に熔融成形する工程1、

(II)ポリエステル樹脂成形品(A)の表面にめっき層(B)を形成する工程2、及び

(III)工程2の前または後に、ポリエステル樹脂成形品(A)に電離放射線を照射

5 して架橋する工程3

を含むことを特徴とするめっきポリエステル樹脂成形品の製造方法。

12. 無機フィラーが、ピロリン酸カルシウム、破砕シリカ、及び真球シリカからなる群より選ばれた少なくとも一種の無機フィラーである請求項11記載の

10 製造方法。

13. 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂が、i) ポリエステル樹脂に多官能性モノマーを配合したポリエステル樹脂組成物、ii) ポリエステル樹脂を多官能性有機化合物と反応させて重合性官能基を導入した改質ポリエステル樹脂、iii) ポリエステル樹脂の重合段階で不飽和ジオールまたは不飽和ジカルボン酸を共重合して主鎖に炭素-炭素二重結合を導入した改質ポリエステル樹脂、及び iv) 重合性官能基を導入した改質ポリエステル樹脂または主鎖に炭素-炭素二重結合を導入した改質ポリエステル樹脂に多官能性モノマーを配合したポリエステル樹脂組成物からなる群より選ばれるポリエステル樹脂である請求項11記載の製造方法。

20

14. ポリエステル樹脂が、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート・ポリエチレンテレフタレート共重合体、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、及びポリブチレンサクシネートからなる群より選ばれる少なくとも一種のポリエステル樹脂である請求項13記載の製造方法。

25

15. 電離放射線の照射により架橋可能なポリエステル樹脂が、難燃剤を更に

含有するものである請求項 1 1 記載の製造方法。

1 6. 難燃剤が、臭素系難燃剤である請求項 1 5 記載の製造方法。

5 1 7. 工程 2 において、ポリエステル樹脂成形品 (A) の表面に、無電解銅めっきまたは無電解銅めっきと電解銅めっきとをこの順で行うことにより、めっき層 (B) を形成する請求項 1 1 記載の製造方法。

1 8. 工程 3 において、ポリエステル樹脂成形品 (A) に、照射線量 5 0 ~ 5 0
10 0 k G y の電離放射線を照射して架橋する請求項 1 1 記載の製造方法。

1 9. 工程 2 においてポリエステル樹脂成形品 (A) の表面にめっき層 (B) を形成した後、工程 3 においてポリエステル樹脂成形品 (A) に電離放射線を照射して架橋する請求項 1 1 記載の製造方法。

15

2 0. めっき層 (B) の表面の算術平均粗さ R_a が $1 \mu m$ 以下で、かつ、ポリエステル樹脂成形品 (A) とめっき層 (B) との間の密着強度が 2 M P a 以上のめっきポリエステル樹脂成形品を得る請求項 1 1 記載の製造方法。

図 1

